

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-205542

(43)Date of publication of application : 13.08.1993

(51)Int.Cl.

H01B 12/04  
 C01B 31/00  
 C07F 1/00  
 C07F 7/22  
 H01B 1/04  
 H01B 13/00

(21)Application number : 04-220407

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 19.08.1992

(72)Inventor : OKUDA NOBUYUKI  
 UEHA YOSHINOBU  
 TADA KOJI

(30)Priority

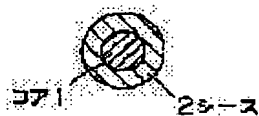
Priority number : 03279793    Priority date : 25.10.1991    Priority country : JP

## (54) STABILIZED CARBON CLUSTER CONDUCTOR AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance chemical stability so as to keep its characteristics constant for a long period without easy lowering of conductivity even in the atmosphere by providing a core made of a conductive or superconductive carbon cluster and a sheath for covering the core.

CONSTITUTION: In a stabilized carbon cluster conductor composed of a core 1 made of a conductive or superconductive carbon cluster and a sheath 2 covering the core 1, the carbon cluster is made of C60 or a C60/C70 mixture in which Ca or Sn is doped. In its manufacturing process, after the conductive or superconductive carbon cluster and a dopant are filled in a sheath member, doping is performed by heat treatment. Accordingly, since it can be prevented from the chemical change due to contact with oxygen and water in the atmosphere, its stability can be enhanced. A superconductive material, whose long period stability in the atmosphere is excellent, can be provided, while a wire rod and a cable can be manufactured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-205542

(43)公開日 平成5年(1993)8月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/04	Z A A	8936-5G		
C 0 1 B 31/00	Z A A	7003-4G		
C 0 7 F 1/00	E	7457-4H		
7/22	U	8018-4H		
H 0 1 B 1/04		7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全4頁) 最終頁に続く

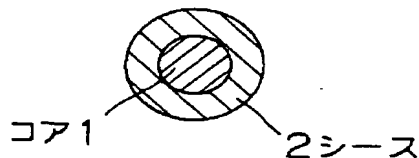
(21)出願番号	特願平4-220407	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22)出願日	平成4年(1992)8月19日	(72)発明者	奥田 伸之 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
(31)優先権主張番号	特願平3-279793	(72)発明者	上羽 良信 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
(32)優先日	平3(1991)10月25日	(72)発明者	多田 紘二 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

(54)【発明の名称】 安定化炭素クラスター電導体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】化学的安定性にすぐれ、空気中でも長期間安定性にすぐれた安定化炭素クラスター電導体を提供する。

【構成】導電性または超電導性の炭素クラスターからなるコアと、このコアを被覆したシースとからなり、好ましくは前記炭素クラスターがCaまたはSnをドーブしたC<sub>60</sub>またはC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>混合物である。この安定化炭素クラスター電導体は、シース材中に炭素クラスターとドーパントとを充填した後、熱処理によりドーピングすることにより製造される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性または超電導性の炭素クラスターからなるコアと、このコアを被覆したシースとからなる安定化炭素クラスター電導体。

【請求項2】前記シースが金属である請求項1記載の安定化炭素クラスター電導体。

【請求項3】導電性または超電導性の炭素クラスターからなるコアと、このコアを被覆したシースとからなる安定化炭素クラスター電導体であって、

前記炭素クラスターがCaまたはSnをドーブしたC<sub>60</sub>またはC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>混合物であることを特徴とする安定化炭素クラスター電導体。

【請求項4】導電性または超電導性の炭素クラスターとドーパントとをシース材中に充填した後、熱処理によりドーピングを行うことを特徴とする安定化炭素クラスター電導体の製造方法。

【請求項5】前記シース材が銅または銀であり、炭素クラスターがC<sub>60</sub>またはC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>混合物であり、ドーパントがSnである請求項4記載の安定化炭素クラスター電導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な安定化炭素クラスター電導体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近時、複数個の炭素原子が球状に繋がった、いわゆるフラーレン (fullerenes) 構造を有する、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>等の炭素クラスターの薄膜に、アルカリ金属をドーブした有機電導体が知られている (Nature, vol. 350, 320, 28 March, 1991)。例えば、カリウム(K) やルビジウム(Rb)をドーブしたC<sub>60</sub>の薄膜は、導電度が500 S/cm、100 S/cmであると報告されている。

【0003】また、カリウム(K)をドーブしたK<sub>x</sub>C<sub>60</sub>ではマイクロ波吸収と磁化測定から臨界温度T<sub>c</sub> = 18 K、抵抗測定では臨界温度T<sub>c</sub> = 16 Kの超電導を示すことが報告されている (Nature, vol. 350, 600, 18 April, 1991)。ルビジウム(Rb)をドーブしたR<sub>b</sub><sub>x</sub>C<sub>60</sub>では臨界温度T<sub>c</sub> = 28 Kの超電導を示すことが報告されている (Physical Review Letters, 1991)。セシウム(Cs)をドーブしたC<sub>s</sub><sub>x</sub>C<sub>60</sub>では臨界温度T<sub>c</sub> = 30 Kであり、セシウム(Cs)とルビジウム(Rb)をドーブしたC<sub>s</sub>R<sub>b</sub>C<sub>60</sub>では臨界温度T<sub>c</sub> = 33 Kであることが報告されている (Nature, vol. 352, 18 July, 1991)。

【0004】C<sub>60</sub>にアルカリ土類金属であるCaをドーブすることによっても、超電導体が得られる。例えばCa<sub>5</sub>C<sub>60</sub>はT<sub>c</sub> = 8.4 Kの超電導体となる (Nature, vol. 355, 529, 6 Feb, 1992)。C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>にSnをドーブしたSn<sub>x</sub>C<sub>60</sub>がT<sub>c</sub> = 37 Kの超電導体を与えることが報告されている。Sn<sub>x</sub>C<sub>60</sub>は空気中でも安定とされている (Solid State Commn. Vol 82, No. 3, 167,

1992)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】アルカリ金属をドーブした従来の炭素クラスター電導体は化学的安定性に欠けるという問題があった。とくに、空気中では不安定であり、短期間に電導度が低下するという欠点があった。この理由としては、空気中の酸素や水と反応し易いためと考えられる。

【0006】また、アルカリ土類金属であるCaをドーブしたC<sub>60</sub>粉末は空気中で1時間放置すると、超電導特性が失われることが、本発明者らの研究により判明している。SnドーブC<sub>60</sub>超電導体粉末は、空気中で1日放置後も超電導特性を保持すると報告されているが、より長時間の安定性は不明である。

【0007】本発明の主たる目的は、化学的安定性にすぐれ、空気中でも電導度が容易に低下することのない安定化炭素クラスター電導体を提供することである。本発明の他の目的は、線材やケーブルとして空気中使用しても特性が長期間変化しない安定化炭素クラスター電導体 (超電導体) およびその製造方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段および作用】上記の目的を達成するための本発明の安定化炭素クラスター電導体は、導電性または超電導性の炭素クラスターからなるコアと、このコアを被覆したシースとからなることを特徴とする。好ましくは、本発明の他の安定化炭素クラスター電導体は、前記炭素クラスターがCaまたはSnをドーブしたC<sub>60</sub>またはC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>混合物であることを特徴とする。

【0009】本発明の安定化炭素クラスター電導体の製造方法は、シース材中に炭素クラスターとドーパントとを充填した後、熱処理によりドーピングすることを特徴とする。本発明における炭素クラスターは、C<sub>2n</sub> (但し、10 ≤ n ≤ 100) で示される芳香族性、すなわちπ電子共役系を有する炭素クラスターである。C<sub>60</sub>の炭素クラスターはサッカーボール状の形状をした炭素原子60個からなる分子である。前記炭素クラスターは、原料としてのグラファイトやカーボンから、アーク放電、抵抗加熱、レーザービーム加熱、マグネトロンスパッタリング等によって得たスートを、溶媒抽出、カラムクロマトグラフ精製等により、99.9%以上の高純度に精製することにより製造される。

【0010】また、炭素クラスターとして、精製高純度C<sub>60</sub>の他にも、低純度C<sub>60</sub>、すなわちC<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>の混合物も使用できる。かかる炭素クラスターにアルカリ金属がドーブされる。ドーブされるドナーとしては、アルカリ金属のほか、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属元素の陽イオン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバル

3

ト、ニッケル、銅等の遷移金属元素の陽イオン、 $[\text{NH}_4]^+$ 、 $[\text{PH}_4]^+$ 等があげられる。さらに、Zn, Cd, Mg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Biなどの周期表でIIb, IIIa, IVa, Va族等に属する金属元素の陽イオンも使用可能である。

【0011】一方、アクセプターとしては、アルカリ金属より安定な $\text{I}_3^-$ 、 $\text{Br}_3^-$ 、 $\text{IBr}_3^-$ 等のトリハライド、 $\text{AuI}_2^-$ 、 $\text{AuBr}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{ReO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$ 、 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}^-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種があげられる。これらのアクセプターをドーパントとすることもできる。

【0012】上記ドナーまたはアクセプターの炭素クラスターへのドーピング方法としては、炭素クラスターの形状その他の条件に応じて、電解法、気相法等の、従来公知の種々のドーピング方法を採用することかできる。電解法としては、定電圧または定電流の電気化学的酸化還元法があげられ、特に、定電圧印加による電気化学的酸化還元法が好ましい。また、気相法としては、真空拡散法、イオン注入法等があげられる。

【0013】本発明における炭素クラスター電導体は、前記例示のドナーまたはアクセプターをドーブしたものである。また、本発明の炭素クラスター電導体は、 $\text{C}_{2n}$ で表される炭素クラスターの構造、特に、 $\text{C}_{60}$ のサッカーボール状の構造から判るように、3次元的な性質を期待でき、従来の有機電導体、超電導体が1次元または2次元的な性質を有し、応用が次元性によって制約されていたのに対し、このような制約を解消して、種々の応用を可能にできる。

【0014】また、アルカリ金属をドーブしたものは、ルビジウムやセシウムのドーブ物のように臨界温度が30Kを超えるものものが得られる。さらに、 $\text{CsRbC}_{60}$ を用いると、 $10^6 \text{ A/cm}^2$ のオーダーの値が得られる。さらに、ドーパントとしてFe、Cr等の遷移金属を使用した場合には、磁性材料としての利用も可能である。

【0015】また、本発明では、アルカリ金属またはアルカリ土類金属以外の遷移金属元素、例えば周期律表でIIb, IIIa, IVa, Va族の金属元素をドーパントとして用いることにより、アルカリ金属やアルカリ土類金属をドーブした $\text{C}_{60}$ 電導体、超電導体よりもはるかに空气中で安定な炭素クラスター電導体、超電導体を得られる。本発明はこの安定な炭素クラスター電導体、超電導体をコアとし、種々の金属や絶縁体をシース材としているので、空气中で長期間の使用に耐える安定化炭素クラスター電導体、超電導体が提供できる。

【0016】特に、コアとして、Snドーブ $\text{C}_{60}$ 超電導体を用いた場合、37Kという高い $T_c$ を有しかつ磁場に対して異方性のない特性を有する超電導線材やケーブ

4

ルが作成できる。また、シース材として、銅や銀を用いることにより、超電導の安定化にも有効に作用する。

【0017】本発明の安定化炭素クラスター電導体を製造するには、炭素クラスターとドーパントとを十分に粉碎・混合し、シース材中に充填した後、熱処理によりドーピングする。これにより、線材やケーブルの製造が可能となる。また、シース材中に充填した後、内部のトラップを $10^{-6} \text{ torr}$ に真空減圧下で除去した後、熱処理ドーブすることや、熱処理ドーブ後にプレス加工や伸線加工することができる。

【0018】熱処理は400℃～800℃の温度で60時間ないし30日間程度行う。アルカリ金属が390℃程度の熱処理温度であったのに比べて、高い温度で実施する。導電性または超電導性の炭素クラスターの形状はとくに制限されるものではなく、例えば丸線、平面線、多芯線、撚り線等のほか、フィルム状、シート状、ファブリック状、棒状、平板状、球状、微粒子状、ファイバ状、さらに基板状に設けた薄膜状等の種々の形状のものが含まれる。

【0019】本発明におけるシースとしては、種々の金属や絶縁体を使用することができる。シースとして使用可能な金属には、例えば銅、銀、ニッケル、ステンレス等の通常の金属があげられるほか、導電性高分子、グラファイト等の、いわゆる合成金属も使用可能である。また、シースとして使用可能な絶縁体には、例えばガラス、石英、セラミック、ダイヤモンド、種々の高分子材料等があげられる。シースとして金属を用いる場合は、炭素クラスター超電導体の化学的安定性のみならず、超電導状態が破壊された際の過電流のバイパスとなる安定化材としても効果的に作用する。

【0020】本発明の安定化炭素クラスター電導体は、アルカリ金属等でドーブした導電性または超電導性の炭素クラスターをコアとし、その外層にシースを設けることにより、ドーブされた炭素クラスターが空気中の酸素や水と接触し、化学的変性を受けることを防ぐことができる。かかる本発明の安定化炭素クラスター電導体は、例えば第1図～第5図に示すような断面構造を有する。第1図～第4図において、1はコアを、2はシースをそれぞれ示している。また、第5図に示す安定化炭素クラスター電導体は、基板3上に設けたコア薄膜1'の外面をシース2'で被覆したものである。

【0021】本発明の安定化炭素クラスター電導体は空气中での安定性にすぐれるだけでなく、従来の炭素クラスター電導体や超電導体はパウダーや薄膜の形態でしか得られなかったのに対して、線状、多芯線状、シート状などの多様な形状での供給が可能である。従って、本発明の安定化炭素クラスター電導体は、多様な形態で供給できる軽量な電導体または超電導体として、電磁シールド、磁気シールド、ベアリング、マグネット、各種線材、センサ等の種々の分野での工業的利用価値の高いも

のである。

【0022】

【実施例】

#### 実施例1

市販のC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>炭素クラスターを、ヘキサン：ベンゼン（容量比で95：5）の混合溶媒と用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分離精製し、C<sub>60</sub>炭素クラスターの純品を得た。

【0023】つぎにセシウム（Cs）、ルビジウム（Rb）およびC<sub>60</sub>炭素クラスターをモル比で2：1：1となるようにArガス循環精製装置付きのグローブボックス中でドーピング用ガラス管中に秤量、密封した。ついで、このドーピング用ガラス管を管状炉中にセットし、10<sup>-2</sup>Torrの減圧とした後、再密封し、390℃で3日間加熱した。得られたCsRbC<sub>60</sub>はグローブボックス中で銅パイプに充填した後、内部を10<sup>-2</sup>Torrに減圧後、両端を加圧し、ハンダ付けして密封した。

【0024】ついで、CsRbC<sub>60</sub>を充填した銅パイプをスウェーピング加工により外径約2mmの線とした。得られた線材のD.C.帯磁率測定によりT<sub>c</sub> = 30Kの超電導が認められた。この線材は空気中で1カ月以上も臨界温度の変化が認められなかった。

#### 実施例2

Sn粉末と精製C<sub>60</sub>炭素クラスター粉末とをモル比で4：1となるように秤量し、アルゴンガス雰囲気中で充分に混合、粉碎を行った。この混合物をAgパイプに充填した後、内部を10<sup>-6</sup>torrに減圧し、両端を加圧、銀ろう付けして密封した。ついで、600℃で10日間加熱後、ロール圧延し、テープ状の線材とした。さらに、

600℃で10日間のアニーリングを行った。

【0025】得られた線材のD.C.帯磁率測定によりT<sub>c</sub> = 33Kで反磁性となった。この線材は空気中で1カ月以上放置後も帯磁率測定結果に変化は認められなかった。

【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、導電性または超電導性の炭素クラスターからなるコアの外層にシースを設けたため、空気中の酸素や水と接触し、化学的変性を受けることを防ぐことができ、そのため安定性の高いものになるという効果がある。

【0027】また、アルカリ金属やアルカリ土類金属ドーブC<sub>60</sub>電導体、超電導体よりも空気中で安定なSnドーブC<sub>60</sub>電導体、超電導体をコアとし、コアの外層にシースを設けることにより、空気中での長期間の安定性にすぐれた超電導材料が提供できるという効果がある。さらに、本発明の安定化炭素クラスター電導体の製造方法によれば、線材やケーブルの製造が可能となるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の断面図である。

【図2】本発明の実施例の断面図である。

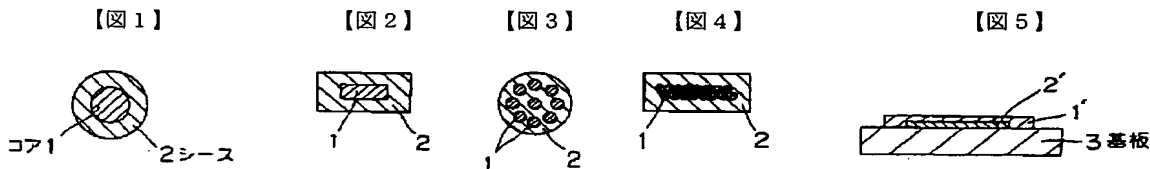
【図3】本発明の実施例の断面図である。

【図4】本発明の実施例の断面図である。

【図5】本発明の実施例の断面図である。

【符号の説明】

- 1 コア
- 2 シース
- 3 基板



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H01B 13/00

識別記号

庁内整理番号

565 Z 8936-5G

F I

技術表示箇所